

Accession Nbr :

2003-291492 [29]

Sec. Acc. CPI :

C2003-075955

Title :

Production of a saturated aliphatic 3-30C carboxylic acid, useful for the production of dyestuffs, comprises hydroformylation of 1-butene, cis-2-butene and/or trans-2-butene and oxidation

Derwent Classes :

C03 E19 H04

Patent Assignee :

(BADI) BASF AG

Inventor(s) :

AHLERS W; BREUER K; BUEHLER H; MAAS H; PAPP R; SLANY M

Nbr of Patents :

1

Nbr of Countries :

1

Patent Number :

DE10239134 A1 20030123 DW2003-29 C07C-051/235 19p *

AP: 2002DE-1039134 20020827

Priority Details :

2002DE-1039134 20020827

IPC s :

C07C-051/235 C07C-006/04 C07C-045/50

Abstract :

DE10239134 A

NOVELTY - Production of a saturated aliphatic 3-30C carboxylic acid comprises

(A) optional metathesis and/or oligomerization of 1-butene, cis-2-butene and/or trans-2-butene to form 2-29C alkenes;

(B) hydroformylation of 1-butene, cis-2-butene and/or trans-2-butene and/or the 2-29C alkenes from step (A) to form 3-30C alkanals; and

(C) oxidation of the resulting 3-30C alkanals to form 3-30C carboxylic acids.

USE - The saturated aliphatic 3-30C carboxylic acid is useful for the production of dyestuffs, pharmaceuticals, agrochemical, polymers and surfactants (claimed).

ADVANTAGE - The process has improved selectivity. (Dwg.0/0)

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Manual Codes :

CPI: C10-J02 E10-J02C H04-E05 H04-F02E

Update Basic :

2003-29

Update Basic (Monthly) :

2003-05

Search statement 3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(15)



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 102 39 134 A 1**

51 Int. Cl.7:
C 07 C 51/235
C 07 C 6/04
C 07 C 45/50

21 Aktenzeichen: 102 39 134.3
22 Anmeldetag: 27. 8. 2002
43 Offenlegungstag: 23. 1. 2003

DE 102 39 134 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Bühler, Holger, Dr.rer.nat., 67122 Altrip, DE; Papp,
Rainer, Dr., 67346 Speyer, DE; Maas, Heiko, Dr.,
68165 Mannheim, DE; Slany, Michael, Dr., 67281
Kirchheim, DE; Breuer, Klaus, Dr., 67122 Altrip, DE;
Ahlers, Wolfgang, Dr., 67549 Worms, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung gesättigter alopatischer C₃- bis C₃₀-Carbonsäuren

57 Verfahren zur Herstellung einer gesättigten aliphatischen C₃- bis C₃₀-Carbonsäure oder deren Gemische, bei dem man 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder dessen Gemisch einsetzt,
(a) optional durch Metathese und/oder Oligomerisation in ein C₂- bis C₂₉-Alken oder dessen Gemisch überführt;
(b) das 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder dessen Gemisch und/oder das C₂- bis C₂₉-Alken oder dessen Gemisch aus der optionalen Verfahrensstufe (a) durch Hydroformylierung in ein C₃- bis C₃₀-Alkanal oder dessen Gemisch überführt; und
(c) das C₃- bis C₃₀-Alkanal oder dessen Gemisch aus der Verfahrensstufe (b) durch Oxidation in die gesättigte aliphatische C₃- bis C₃₀-Carbonsäure oder deren Gemisch überführt.

DE 102 39 134 A 1

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer gesättigten aliphatischen C₃- bis C₃₀-Carbonsäure oder deren Gemische unter Einsatz von n-Butenen durch optionale Metathese und/oder Oligomerisation, Hydroformylierung und Oxidation.
- [0002] Gesättigte aliphatische C₃- bis C₃₀-Carbonsäuren sind wichtige End- und Zwischenprodukte und finden eine breite Anwendung. So werden sie beispielsweise in Hydraulikflüssigkeiten, Maschinenölen und Kosmetikprodukten eingesetzt. Ihre Derivate, beispielsweise Ester oder Metallsalze, finden eine vielfältige Anwendung als Lösungsmittel, Aromen, Duftstoffe, Weichmacher für Kunststoffe, Stabilisatoren, Schmiermittel, Fungizide und Trockenmittel für Lacksysteme. Des Weiteren sind sie wertvolle Zwischenprodukte für Pharma- und Agrarwirkstoffe, Alkydharze, Korrosionsinhibitoren, Detergenzien, Öladditive, Konservierungsmittel sowie Kosmetikprodukten.
- [0003] Zur Herstellung gesättigter aliphatischer C₃- bis C₃₀-Carbonsäuren sind eine Reihe verschiedener Verfahren bekannt. Eine Übersicht der verschiedenen Herstellungsverfahren findet sich in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "CARBOXYLIC ACIDS, ALIPHATIC -Production".
- [0004] So können die Carbonsäuren mittlerer Kettenlänge beispielsweise durch Umsetzung von Alkoholen mit Alkali-hydroxiden bei 250 bis 300°C und etwa 2 MPa in die entsprechenden Carboxylate überführt werden, aus denen durch Behandlung mit starken Säuren die entsprechenden Carbonsäuren freigesetzt werden können. Nachteilig an diesem Verfahren ist die schlechte Verfügbarkeit beziehungsweise aufwändige Herstellung der entsprechenden Einsatzalkohole, die drastischen Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung sowie die umständliche Freisetzung der Carbonsäuren durch die Säurebehandlung.
- [0005] Des Weiteren lassen sich Carbonsäuren durch Oxidation von Alkanen, insbesondere Paraffinen, Paraffinwachsen, Polyethylenen und Polypropylenen mit Sauerstoff oder Luft gewinnen. Nachteilig an diesem Verfahren ist die geringe Selektivität bei der Oxidation, welche sich in der Bildung eines wilden Gemisches der verschiedensten Carbonsäuren sowie in der Bildung großer Mengen an Kohlendioxid bemerkbar macht.
- [0006] Für die technische Herstellung der Carbonsäuren von besonderer Bedeutung sind die Carbonylierung von Olefinen und die Oxidation von Aldehyden.
- [0007] Bei der Carbonylierung von Olefinen werden die entsprechenden Olefine mit Kohlenmonoxid und Wasser in Gegenwart eines Katalysators zu den entsprechenden Carbonsäuren umgesetzt. Eine Zusammenstellung der Carbonylierungsverfahren findet sich in K. Weissmerl und H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 1998, Seite 154 bis 158. Bei der bekannten Reppe-Carbonylierung erfolgt die Umsetzung in Gegenwart eines Metallcarbonyls als Katalysator. Als geeignete Metallcarbonyle werden im Allgemeinen die Carbonyle von Nickel, Cobalt, Eisen, Rhodium, Ruthenium und Palladium eingesetzt. Nachteilig an der Reppe-Carbonylierung sind die erforderlichen drastischen Reaktionsbedingungen, die geringe Raum-Zeit-Ausbeute und die Tatsache, dass Olefine mit mehr als drei Kohlenstoffatomen aufgrund der Doppelbindungsisomerisierung zu einem Gemisch der verschiedensten Carbonsäuren führen und somit wirtschaftlich nicht sinnvoll durchführbar ist. So erfordert beispielsweise die Carbonylierung von Ethen zu Propionsäure in Gegenwart von Nickelcarbonyl einen Druck von 200 bis 240 bar und eine Temperatur von 270 bis 320°C. Durch den Einsatz eines Palladium/Phosphin enthaltenden Katalysators ist bei der Carbonylierung auch ein Druckbereich von deutlich unter 50 bar zugänglich. So lehrt EP-A 0 495 547 den Einsatz eines Katalysators enthaltend Palladium, einen zweizähligen Phosphinliganden und ein Anion einer starken Säure, welcher die Umsetzung bei einem Druck von 1 bis 15 bar und einer Temperatur von 50 bis 150°C ermöglicht. Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch die Neigung zur Abscheidung von metallischem Palladium, so dass das Katalysatorsystem bereits nach kurzer Reaktionsdauer deaktiviert. Beim sogenannten Koch-Prozess erfolgt die Umsetzung der Olefine in Gegenwart von Protensäuren bei einem Druck von etwa 20 bis 100 bar und einer Temperatur von etwa 20 bis 80°C. Nachteilig am Koch-Prozess ist insbesondere die Tatsache, dass selbst beim Einsatz linearer, endständiger Olefine aufgrund der Doppelbindungs- und Strukturisomerisierung nur Gemische isomerer, verzweigter Carbonsäuren entstehen.
- [0008] Bei der Oxidation von Aldehyden werden diese bevorzugt in der Flüssigphase mit Luft oder Sauerstoff in Abwesenheit oder in Anwesenheit eines Katalysators zu den entsprechenden Carbonsäuren oxidiert. Werden Katalysatoren eingesetzt, so enthalten diese überwiegend Metallsalze von Metallionen, welche in unterschiedlichen Oxidationsstufen auftreten können. Die Oxidation erfolgt unter milden Reaktionsbedingungen, wobei Atmosphärendruck und eine Temperatur bis 100°C im Allgemeinen ausreichen.
- [0009] Die bei der Oxidation von Aldehyden eingesetzten Aldehyde werden üblicherweise durch Hydroformylierung von Olefinen gewonnen. Die zur Hydroformylierung eingesetzten Olefine können durch eine Vielzahl technischer Verfahren, wie sie beispielsweise in K. Weissmerl und H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 1998, Seite 65 bis 99 beschrieben sind, hergestellt werden. Nach der zitierten Literaturstelle können die unverzweigten höheren Olefine mit mehr als vier Kohlenstoffatomen, insbesondere mit endständiger Doppelbindung, durch Ethen-Oligomerisierung oder Dehydrierung von Paraffinen gewonnen werden. Die verzweigten höheren Olefine mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen können nach der zitierten Literaturstelle bevorzugt durch Oligomerisierung und Cooligomerisierung niederer Olefine gewonnen werden. Auch Kombinationsprozesse zur Herstellung höherer Olefine sind bekannt. So umfasst der als SHOP-Prozess (Shell Higher Olefin Process) bekannte Prozess zur Herstellung von C₁₀- bis C₁₈-Olefinen die Ethen-Oligomerisierung, die Doppelbindungs-Isomerisierung und die Metathese.
- [0010] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung gesättigter aliphatischer C₃- bis C₃₀-Carbonsäuren zu finden, welches die oben genannten Nachteile nicht besitzt und auf einer gut zugänglichen und wirtschaftlich attraktiven Rohstoffbasis basiert, eine apparativ einfache und kostengünstige Gestaltung der gesamten Anlage ermöglicht (niedrige Investitionskosten), technisch in seiner Gesamtheit einfach und sicher durchzuführen ist und eine hohe Ausbeute und hohe Raum-Zeit-Ausbeute an den gewünschten Carbonsäuren ermöglicht.
- [0011] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung einer gesättigten aliphatischen C₃- bis C₃₀-Carbonsäure oder deren Gemische gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder dessen Gemisch einsetzt,

- (a) optional durch Metathese und/oder Oligomerisation in ein C_2 - bis C_{29} -Alken oder dessen Gemisch überführt;
 (b) das 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder dessen Gemisch und/oder das C_2 - bis C_{29} -Alken oder dessen Gemisch aus der optionalen Verfahrensstufe (a) durch Hydroformylierung in ein C_3 - bis C_{30} -Alkanal oder dessen Gemisch überführt; und
 (c) das C_3 - bis C_{30} -Alkanal oder dessen Gemisch aus der Verfahrensstufe (b) durch Oxidation in die gesättigte aliphatische C_3 - bis C_{30} -Carbonsäure oder deren Gemisch überführt.

[0012] Bei dem einzusetzenden 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder dessen Gemisch kann es sich um die reinen oder weitgehend reinen isomeren n-Butene, einem Gemisch von zwei oder drei n-Butenen oder um ein Gemisch eines oder mehrerer n-Butene mit weiteren Komponenten handeln. Als weitere Komponenten kommen besonders solche in Betracht, welche in den nachfolgenden Umsetzungen nicht oder nur unwesentlich im Hinblick auf den Reaktionsverlauf stören und im weiteren Verlauf des Verfahrens ohne besonders großen Aufwand abgetrennt werden können oder im Endprodukt, das heißt der gesättigten aliphatischen C_3 - bis C_{30} -Carbonsäure oder deren Gemisch, toleriert werden können. Als mögliche weitere Komponenten seien insbesondere gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe genannt. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe werden im Allgemeinen bei den nachfolgenden Verfahrensstufen nicht umgesetzt und in der Regel bei der Aufarbeitung abgetrennt. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe können je nach Reaktionsführung in den einzelnen Verfahrensstufen ebenfalls umgesetzt werden. Je nachdem können diese ebenfalls zur Bildung von Wertprodukt beitragen oder, im Falle der Bildung unerwünschter Produkte, abgetrennt werden.

[0013] Bevorzugt werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Gemische n-Butene enthaltende Kohlenwasserstoffströme eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Kohlenwasserstoffströme eingesetzt, welche einen Gesamtgehalt an n-Butenen (1-Buten, 2-trans-Buten und 2-cis-Buten) von ≥ 10 Gew.-%, bevorzugt von ≥ 30 Gew.-% und besonders bevorzugt ≥ 50 Gew.-% enthalten. Der n-Buten enthaltende Kohlenwasserstoffstrom kann des weiteren aliphatische und aromatische, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten. Als Beispiele seien Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, n-Butan, iso-Butan, iso-Buten, 1-Penten, 2-cis-Penten, 2-trans-Penten, n-Pentan, Cyclopenten, Cyclopentan, Hexene, Hexane, Cyclohexan und Benzol genannt.

[0014] Als n-Butene enthaltende Kohlenwasserstoffströme werden beim erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt Ströme aus Erdgas, Steamcrackern oder FCC-Crackern eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist der sogenannte C_4 -Raffinat II-Strom, welcher aus dem Roh- C_4 -Schnitt von Steamcrackern gewonnen wird. Unter dem C_4 -Raffinat II-Strom ist der C_4 -Strom zu verstehen, bei dem 1,3-Butadien weitgehend abgetrennt oder durch Selektivhydrierung zu n-Butenen umgesetzt sowie iso-Buten abgetrennt wurde. Sein Gehalt an n-Butenen beträgt im Allgemeinen 50 bis 95 Gew.-%. Eine typische, nicht-limitierende Zusammensetzung eines C_4 -Raffinat II-Stroms ist in Tabelle 1 gegeben:

Tabelle 1

Typische Zusammensetzung eines C_4 -Raffinat II-Stroms

	C_4 -Raffinat II
1-Buten	20 bis 60 Gew.-%
2-trans-Buten	10 bis 30 Gew.-%
2-cis-Buten	5 bis 20 Gew.-%
n-Butan	5 bis 35 Gew.-%
iso-Butan	1 bis 10 Gew.-%
iso-Buten	1 bis 2 Gew.-%

[0015] Die Herstellung der gesättigten aliphatischen C_3 - bis C_{30} -Carbonsäure oder deren Gemischs erfolgt beim erfindungsgemäßen Verfahren durch stufenweise Umsetzung des einzusetzenden 1-Butens, cis-2-Butens, trans-2-Butens oder dessen Gemischs in der optionalen Verfahrensstufe (a), der Verfahrensstufe (b) und der Verfahrensstufe (c).

Verfahrensstufe (a)

Metathese/Oligomerisierung

[0016] Die optionale Verfahrensstufe (a) gibt die Möglichkeit, unter Einsatz der unverzweigten C_4 -Alkene, das heißt des einzusetzenden 1-Butens, cis-2-Butens, trans-2-Butens oder dessen Gemischs, je nach Reaktionsführung und Kombination von Metathese und Oligomerisation, das für die Herstellung der gewünschten gesättigten aliphatischen C_3 - bis C_{30} -Carbonsäure oder deren Gemischs erforderliche C_2 - bis C_{29} -Alken oder dessen Gemisch gezielt herzustellen. Für den Fall, dass das erforderliche C_2 - bis C_{29} -Alken oder dessen Gemisch dem einzusetzenden 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder dessen Gemisch entspricht, kann die Verfahrensstufe (a) in der Regel entfallen.

[0017] Im Folgenden seien zunächst die Metathese und die Oligomerisierung der optionalen Verfahrensstufe (a) näher erläutert.

[0018] Die Metathese kann beim erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen in der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise durchgeführt werden. Eine gute Übersicht mit zahlreichen weiteren Literaturstellen findet sich beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "HYDROCARBONS, Olefins". Weitere Informationen zur Durchführung des Verfahrens können beispielsweise aus K. J. Ivin, "Olefin Metathesis", Academic Press, London 1983 oder R. L. Blanks, "Discovery and Development of Olefin Disproportionation", CHEMTECH 1986, February, Seite 112 bis 117 entnommen werden. Die dort gegebenen Informatio-

nen ermöglichen es dem Fachmann, die einzusetzenden Butene sowie die gegebenenfalls daraus durch Oligomerisierung gebildeten Alkene zu metathesieren.

[0019] Geeignete Katalysatoren sind vorzugsweise Molybdän-, Wolfram- oder Rheniumverbindungen. Es ist besonders zweckmäßig, die Reaktion heterogenkatalysiert durchzuführen, wobei die katalytisch wirksamen Metalle insbesondere in Verbindung mit Trägern aus Al_2O_3 oder SiO_2 eingesetzt werden. Beispiele für derartige Katalysatoren sind etwa MoO_3 oder WO_3 auf SiO_2 oder Re_2O_7 auf Al_2O_3 . Besonders vorteilhaft ist es, die Metathese in Gegenwart eines Rhenium enthaltenden Katalysators durchzuführen, da in diesem Fall besonders milde Reaktionsbedingungen möglich sind. So kann die Metathese in diesem Fall bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 50°C und bei einem Druck von etwa 0,1 bis 2 MPa abs durchgeführt werden.

[0020] Durch die Metathese wird ein Alken-Gemisch erhalten, welches Alkene mit kleinerer und mit größerer Anzahl an Kohlenstoffatomen als das eingesetzte Edukt enthält. Je nach Anforderung in den Folgestufen ist es möglich und gegebenenfalls vorteilhaft, das erhaltene Alken-Gemisch in die gewünschten Fraktionen, beispielsweise destillativ, zu trennen.

[0021] Die für das konkret durchzuführende Metatheseverfahren einzustellenden Bedingungen und einzusetzenden Katalysatoren können vom Fachmann in der üblichen Art und Weise ermittelt werden.

[0022] Die Oligomerisierung kann beim erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen in der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise durchgeführt werden. Eine gute Übersicht mit zahlreichen weiteren Literaturstellen findet sich beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "HYDROCARBONS, Olefins". Die dort gegebenen Informationen ermöglichen es dem Fachmann, die einzusetzenden Butene sowie die gegebenenfalls daraus durch Metathese gebildeten Alkene zu oligomerisieren.

[0023] Die einzusetzenden Katalysatoren sind vorzugsweise heterogen und enthalten bevorzugt mindestens ein Metall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems. Es ist dabei besonders zweckmäßig, Kombinationen aus einem Metall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems mit Aluminiumoxid auf Trägermaterialien enthaltend Silizium- und Titanoxide, wie beispielsweise in DE-A 43 39 713 beschrieben, einzusetzen.

[0024] Zur Erzielung hoher Umsätze wird das Reaktionsgemisch in der Regel mehrfach im Kreis geführt, wobei kontinuierlich ein bestimmter Anteil des zirkulierenden Produkts ausgeschleust und durch weiteres Edukt ersetzt wird.

[0025] Durch die Oligomerisierung wird ein Alken-Gemisch erhalten, welches überwiegend Alkene mit n-facher Anzahl an Kohlenstoffatomen, in Bezug auf die Anzahl der Kohlenstoffatome im Edukt-Alken, enthält, wobei n eine ganze, positive Zahl ist. Werden überwiegend Alkene mit doppelter Anzahl an Kohlenstoffatomen als im Edukt-Alken gebildet, so spricht man beispielsweise von einer Dimerisierung; werden überwiegend Alkene mit dreifacher Anzahl an Kohlenstoffatomen als im Edukt-Alken gebildet, so spricht man beispielsweise von einer Trimerisierung. Bevorzugt ist eine Oligomerisierung, bei der mindestens 80% des Oligomerisierungsprodukts Dimere des eingesetzten Alkens sind.

[0026] Je nach Anforderung in den Folgestufen ist es möglich und gegebenenfalls vorteilhaft, das erhaltene Alken-Gemisch in die gewünschten Fraktionen, beispielsweise destillativ, zu trennen. Bei der Durchführung der optionalen Verfahrensstufe (a) ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren möglich, nur eine der beiden genannten Umsetzungen, also nur die Metathese oder nur die Oligomerisation durchzuführen. Bei der Metathese von 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder dessen Gemisch erhält man in erster Linie ein C_2 - bis C_6 -Alken-Gemisch, welches gegebenenfalls in die gewünschten Fraktionen oder reinen Alkene, wie etwa C_5 -Alken-Gemisch, 2-Penten, C_6 -Alken-Gemisch oder 3-Hexen, getrennt werden kann. Bei der Dimerisierung von 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder dessen Gemisch erhält man in erster Linie ein C_8 -Alken-Gemisch und bei der Trimerisierung in erster Linie ein C_{12} -Alken-Gemisch.

[0027] Es ist ferner auch möglich, die Metathese und Oligomerisation in direkter oder indirekter (beispielsweise unter Einsatz eines abgetrennten Teils aus der ersten Umsetzungsstufe) Folge durchzuführen, wobei hierbei sowohl mit der Metathese als auch mit der Oligomerisierung begonnen werden kann. Des Weiteren ist es auch möglich, beide Umsetzungen mehrfach in alternierender Abfolge durchzuführen.

[0028] Bevorzugt ist beim erfindungsgemäßen Verfahren die Dimerisierung von durch Metathese von n-Butenen gewonnenen 2-Pentens zu einem Decen-Gemisch sowie die Dimerisierung von durch Metathese von n-Butenen gewonnenen 3-Hexens zu einem Dodecen-Gemisch.

[0029] Im Weiteren seien nun die Verfahrensstufen (b) und (c) näher erläutert.

Verfahrensstufe (b)

Hydroformylierung

[0030] In der Verfahrensstufe (b) wird das für die Herstellung der gewünschten gesättigten aliphatischen C_3 - bis C_{30} -Carbonsäure oder deren Gemischs erforderliche C_2 - bis C_{29} -Alken oder dessen Gemisch zum entsprechenden C_3 - bis C_{30} -Alkanal oder dessen Gemisch durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff hydroformyliert. Je nachdem ist hierfür das 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder dessen Gemisch, das C_2 - bis C_{29} -Alken oder dessen Gemisch aus der optionalen Verfahrensstufe (a) oder auch eine Mischung aus beiden einzusetzen.

[0031] Die Hydroformylierung kann beim erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen in der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise durchgeführt werden. Eine gute Übersicht mit zahlreichen weiteren Literaturstellen findet sich beispielsweise in M. Beller et al., Journal of Molecular Catalysis A, 104, 1995, Seiten 17 bis 85 oder in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "ALDEHYDES, ALIPHATIC AND AROMATIC - Saturated Aldehydes". Die dort gegebenen Informationen ermöglichen es dem Fachmann sowohl die linearen als auch die verzweigten Alkene zu hydroformylieren.

[0032] Die Hydroformylierung wird üblicherweise im Temperaturbereich von 70 bis 200°C und bei einem Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Druck von 1 bis 35 MPa abs in Gegenwart eines Katalysators ausgeführt. Im Allgemeinen setzt man ein Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Molverhältnis von 0,1 bis 10, vorzugsweise von 0,2 bis 2 ein. Da die Hydroformylierung als Reaktionsprodukt bevorzugt zu den Alkanalen und nicht zu den Alkoholen führen soll, wählt man besonders

bevorzugt ein Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Molverhältnis 0,9 bis 1,1.

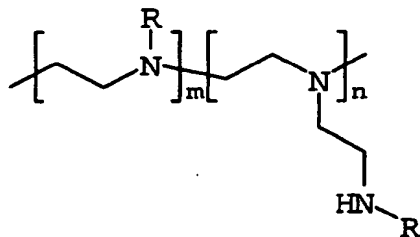
[0033] Die Hydroformylierung kann sowohl unter Zusatz von inerten Lösungsmittel als auch ohne deren Zusatz durchgeführt werden. Geeignete inerte Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Hexan, Petrolether, Toluol, Xylol).

[0034] Als katalytisch aktive Spezies eignen sich vor allem Metallkomplexe der allgemeinen Formel $H_xM_y(CO)_zL_q$, worin M für ein Metall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems, L für einen ein- oder mehrzähligen Liganden, der ein Phosphin, Phosphit, Amin, Pyridin oder jede andere Donorverbindung, auch in polymerer Form, sein kann, und x, y, z und q für eine ganze Zahl, abhängig von der Wertigkeit des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L steht, wobei q auch 0 sein kann. Die katalytisch aktive Spezies wird im Allgemeinen erst während der eigentlichen Reaktion aus einer geeigneten Metall-Vorläuferverbindung, dem Liganden L, Kohlenmonoxid und Wasserstoff gebildet.

[0035] Bei dem Metall M handelt es sich vorzugsweise um Kobalt, Ruthenium, Rhodium, Platin oder Iridium und insbesondere um Kobalt, Rhodium und Ruthenium. Als geeignete Rhodium-Vorläuferverbindungen seien Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie etwa Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodium-sulfat, Rhodium(II)-carboxylat, Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)-acetat, Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid und Salze der Rhodium(III)-säure (z. B. Trisammonium-hexachlororhodat(III)) sowie Rhodiumkomplexe, wie etwa Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und Acetylacetonato-bisethylen-rhodium(I) genannt. Als Rhodium-Vorläuferverbindungen werden bevorzugt Rhodiumbiscarbonyl-acetylacetonat und Rhodiumacetat eingesetzt. Als geeignete Kobalt-Vorläuferverbindungen seien Kobalt(II)-chlorid, Kobalt(II)-sulfat, Kobalt(II)-carbonat, Kobalt(II)-nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Kobaltcarbocyclate (z. B. Kobaltacetat, Kobalt-(2-ethylhexanoat), Kobaltnaphthanoat oder Kobaltcaprolactomat) sowie die Carbonylkomplexe des Kobalts, wie etwa Dikobaltoctacarbonyl, Tetrakobaltdodecacarbonyl oder Hexakobalthexadecacarbonyl genannt.

[0036] Als geeignete Liganden seien beispielsweise Triarylphosphine (z. B. Triphenylphosphin), Triphenylphosphite, Triarylphosphonite, Phosphabenzole, Trialkylphosphine und Phosphametalloccene genannt. Ferner sind als Liganden underivatisierte und derivatisierte Polymere, wie beispielsweise Polyalkylenimine, insbesondere Polyethylenimine; Polyvinylamine mit aliphatischen stickstoffhaltigen Resten an der Polymerkette; Polymere ethylenisch ungesättigter Carbonsäureamide, wie Poly(meth)acrylamide; Polymere acyclischer oder cyclischer N-Vinylamide, wie Polyvinylformamid oder Polyvinylcaprolactam oder Polyvinylpolymere geeignet. Sie sind beispielsweise in WO 99/36382 beschrieben, worauf hiermit explizit Bezug genommen wird. Des Weiteren seien als geeignete Liganden auch Phosphorchelatverbindungen wie in DE-Az. 101 15 689.8 beschrieben, genannt, wobei auch auf diese Anmeldung explizit Bezug genommen wird.

[0037] Bevorzugt führt man die Hydroformylierung in Schritt (b) in Gegenwart eines Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Gemisches und einer homogen im Reaktionsmedium gelösten Metallkomplexverbindung umfassend ein Metall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems und ein Polyethylenimin, welches Einheiten der allgemeinen Formel (I) oder verzweigter Isomere davon



(I),

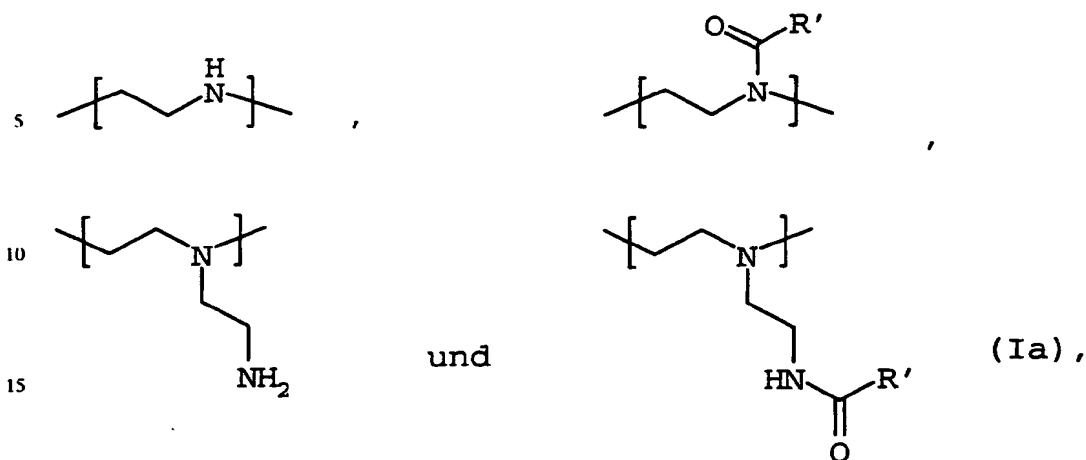
in der die Summe aus m + n mindestens 10 beträgt und R jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Acyl-Reste mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl(poly)oxyalkylen-Reste mit bis zu 500 Alkylenoxy-Einheiten bedeuten, aufweist, durch. Geeignete Polyethylenimine sind beispielsweise in der WO-Schrift 99/36382 beschrieben, auf die explizit Bezug genommen wird.

[0038] Die bevorzugt eingesetzten Polyethylenimine (I) weisen eine Molmasse von mehr als 1000 g/mol und vorzugsweise mehr als 10000 bis zu 10^6 g/mol auf.

[0039] Als bevorzugte Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- und Acyl-Reste seien die unverzweigten oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten C_1 - bis C_{20} -Alkyl-, C_5 - bis C_{16} -Cycloalkyl-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-, C_7 - bis C_{10} -Aralkyl- und C_2 - bis C_{21} -Acyl-Reste, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl (sek. Propyl), 1-Butyl, 2-Butyl (sek. Butyl), 2-Methyl-1-propyl (iso-Butyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 3-Methyl-2-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 2-Ethyl-1-hexyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl, 1-Octadecyl, 1-Icosyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Phenyl, 2-Methylphenyl (2-Tolyl), 3-Methylphenyl (3-Tolyl), 4-Methylphenyl (4-Tolyl), 2,4-Dimethylphenyl, 2, 6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl und Phenylmethyl (Benzyl) genannt.

[0040] Als bevorzugte Alkylenoxy-Einheiten seien die C_2 - bis C_6 -Alkylenoxy-Einheiten, wie beispielsweise Ethylenoxy, Propylenoxy, Butylenoxy, Pentylenoxy und Hexylenoxy genannt.

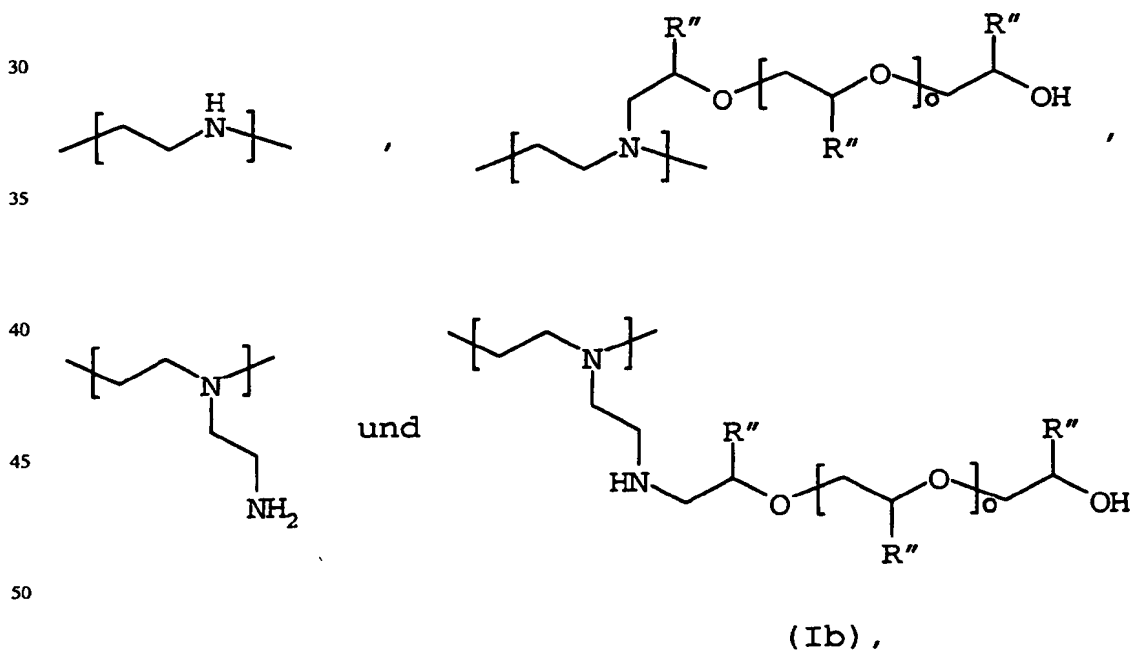
[0041] Besonders bevorzugt werden Polyethylenimine (I) oder verzweigter Isomere davon verwendet, bei denen die Reste R jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff sowie gleiche oder verschiedene Acylreste mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen bedeuten. Die besonders bevorzugten Polyethylenimine (I) weisen die folgenden Strukturelemente (Ia) oder verzweigte Isomere davon



20 in denen R' unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 29 Kohlenstoffatomen bedeutet, auf.

[0042] Als bevorzugte Alkyl-Reste für R' seien die unverzweigten oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten C₁- bis C₂₁-Alkyl-Reste, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl (sek. Propyl), 1-Butyl, 2-Butyl (sek. Butyl), 2-Methyl-1-propyl (iso-Butyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 1-Octyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 1-Nonyl, 2-Methyl-2-octyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl, 1-Tridecyl, 1-Tetradecyl, 1-Pentadecyl, 1-Hexadecyl, 1-Heptadecyl, 1-Octadecyl, 1-Nonadecyl, 1-Icosyl und 1-Henicosyl genannt.

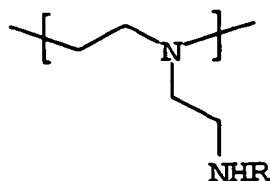
25 [0043] Weitere, besonders bevorzugt eingesetzte Polyethylenimine (I), weisen als charakteristische Strukturelemente Einheiten der Formel (Ib) oder verzweigter Isomere davon



55 in denen R'' Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet und o einen Wert von 0 und 500 betragen kann, auf. Diese Verbindungen werden als alkoxylierte Polyethylenimine bezeichnet und sind beispielsweise in US 5,846,453 und US 3,907,701 beschrieben. Auf die Angaben dieser Vorliteratur, insbesondere in Bezug auf die Herstellung der Polyamine, wird ausdrücklich Bezug genommen und deren Angaben dazu sollen als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung gelten.

60 [0044] Die in den obigen Formeln (I), (Ia) und (Ib) gezeigten Strukturen sind idealisierte Formeln für den Fall, daß die dargestellten Polyethylenimine linear vorliegen. Die Wiederholungseinheiten können in beliebiger, beispielsweise statistischer, Abfolge vorliegen. Die beim erfindungsgemäßen Katalysatorsystem einzusetzenden Polyethylenimin-Polymere können auch teilweise verzweigt vorliegen und beispielsweise Strukturelemente der nachstehend gezeigten Art aufweisen:

65



5

[0045] Wenn vorliegend im Zusammenhang mit Polyethyleniminen von "verzweigten Isomeren" die Rede ist, so sind damit Konstitutionsisomere angesprochen, die sich von der dargestellten Struktur durch ein- oder mehrfaches Einfügen einer der in den Formeln (I), (Ia) und (Ib) in Klammern dargestellten Wiederholungseinheiten zwischen eine NII-Bindung ableiten. Sie sind über tertiäre Stickstoffatome verzweigt.

10

[0046] Polyethylenimine werden in der Regel durch Homo- oder Copolymerisation des Aziridins, gegebenenfalls mit anderen Monomeren, wie Vinylamiden, Vinylaminen, Acrylamiden, Acrylaminen, Acrylestern, Methacrylestern und Olefinen, wie Ethen, Propen, Buten oder Butadien, mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis $2 \cdot 10^6$ g/mol hergestellt.

15

[0047] Die besonders bevorzugten acylierten Polyethylenimine (Ia) werden im Allgemeinen durch Umsetzung der Polyethylenimine mit Carbonsäuren, wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Laurinsäure, 2-Ethylhexansäure, oder natürlichen C_{18} -Fettsäuren gewonnen, wobei der Amidierungsgrad 1 bis nahe 100%, vorzugsweise 30 bis nahe 100%, bezogen auf die amidierbaren Aminogruppen beträgt. Einzelheiten der Herstellung sind der Offenlegungsschrift DE-A 37 27 704 zu entnehmen. Die besonders bevorzugten polyoxyalkylierten Polyethylenimine (Ib) werden im Allgemeinen durch Umsetzung der Polyethylenimine mit bis zu 500 mol Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid pro Monomereinheit des Polyethylenimins hergestellt. Einzelheiten der Herstellung sind der Patentschrift US 5,846,453 zu entnehmen.

20

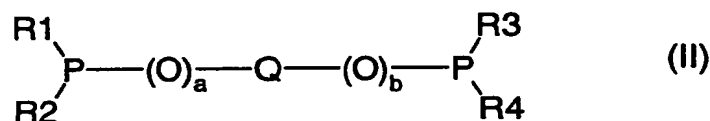
[0048] Bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes bei der Hydroformylierung beträgt der Anteil an Polyethylenimin (I) im Allgemeinen 0,5 bis 15, bevorzugt 1 bis 10 und besonders bevorzugt 3 bis 7,5 Gew.-%.

25

[0049] Der besondere Vorteil beim Einsatz der oben beschriebenen Polyethylenimine liegt in deren ausgeprägten Eigenschaft, die Hydroformylierungskatalysatoren zu stabilisieren und somit eine hohe Aktivität und eine lange Standzeit zu gewährleisten.

[0050] Des Weiteren führt man die Hydroformylierung in Schritt (b) bevorzugt in Gegenwart eines Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Gemisches und einer homogen im Reaktionsmedium gelösten Metallkomplexverbindung umfassend ein Metall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems und einer Phosphorchelatverbindung der allgemeinen Formel (II)

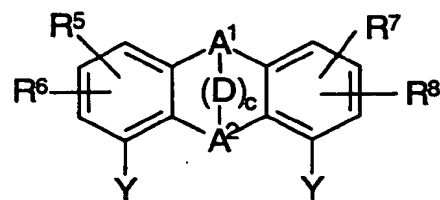
30



35

in der
Q eine Brückengruppe der Formel

40



45

ist, worin

50

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b , NRC oder CR^dR^e stehen, wobei

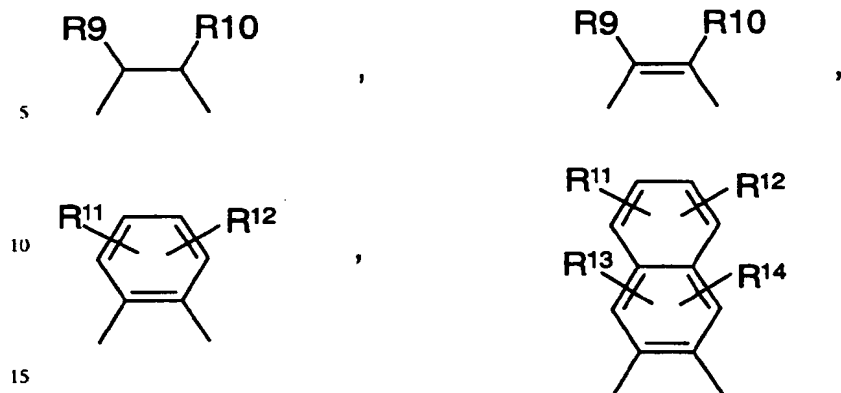
R^a , R^b und R^c unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^d oder die Gruppe R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,

55

D eine zweibindige Brückengruppe, ausgewählt aus den Gruppen

60

65



ist, in denen

R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C₃- bis C₄-Alkylenbrücke verbunden sind,

R¹¹ bis R¹⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E²E³+X⁻, Acyl oder Nitro stehen, c 0 oder 1 ist,

Y eine chemische Bindung darstellt,

R⁵ bis R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^f, COO⁻M⁺, SO₃R^f, SO₃⁻M⁺, NE¹E², NE¹E²E³+X⁻, Alkylen-NE¹E²E³+X⁻, OR^f, SR^f, (CHR⁸CH₂O)_xR^f, (CH₂N(E¹))_xR^f, (CH₂CH₂N(E¹))_xR^f, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

worin

R^f, E¹, E² und E³ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R⁸ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M⁺ für ein Kation steht,

X⁻ für ein Anion steht, und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht,

oder

R⁷ und/oder R⁸ zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind, für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen,

a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten und

R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander für Hetaryl, Hetaryloxy, Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy oder eine NE¹E²-Gruppe stehen, mit der Maßgabe, daß R¹ und R³ über das Stickstoffatom an das Phosphoratom P gebundene Pyrrolgruppen sind oder worin R¹ gemeinsam mit R² und/oder R³ gemeinsam mit R⁴ eine mindestens eine über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom P gebundene Pyrrolgruppe enthaltende zweibindige Gruppe E der Formel Py-I-W, worin

Py eine Pyrrolgruppe ist,

I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^aR^b, NR^c oder CR^hRⁱ steht,

W für Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl oder Hetaryloxy steht, und

R^h und Rⁱ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

oder eine über die Stickstoffatome an das Phosphoratom P gebundene Bispyrrolgruppe der Formel Py-I-Py bildet, durch.

[0051] Für den Zweck der Erläuterung der bevorzugt einzusetzenden Phosphorchelatverbindung (II) umfasst der Ausdruck "Alkyl" geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₁₂-Alkyl-, bevorzugterweise C₁-C₈-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylheptyl. Der Ausdruck "Alkyl" umfasst auch substituierte Alkylgruppen, welche im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, NE¹E², NE¹E²E³+, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H und Sulfonat, tragen können.

[0052] Der Ausdruck "Alkylen" steht für geradkettige oder verzweigte Alkandiyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

[0053] Der Ausdruck "Cycloalkyl" umfasst unsubstituierte als auch substituierte Cycloalkylgruppen, vorzugsweise C₅- bis C₇-Cycloalkylgruppen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, die im Falle einer Substitution, im allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy und Halogen, tragen können.

[0054] Der Ausdruck "Heterocycloalkyl" umfasst gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im Allgemeinen 4 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1 oder 2 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, ersetzt sind und die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei im

Fälle einer Substitution, diese heterocycloaliphatischen Gruppen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Aryl, COOR^f, COO⁻M⁺ und NE¹E², bevorzugt Alkyl, tragen können. Beispielfür solche heterocycloaliphatischen Gruppen seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl, Tetrahydrothiophenyl, Tetrahydrofuranlyl, Tetrahydropyranlyl, Dioxanyl genannt.

[0055] Der Ausdruck "Aryl" umfasst unsubstituierte als auch substituierte Arylgruppen, und steht vorzugsweise für Phenyl, Tolylyl, Xylyl, Mesitylyl, Naphthyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder Naphthacenyl, besonders bevorzugt für Phenyl oder Naphthyl, wobei diese Arylgruppen im Falle einer Substitution im allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, Trifluormethyl, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Nitro, Cyano oder Halogen, tragen können.

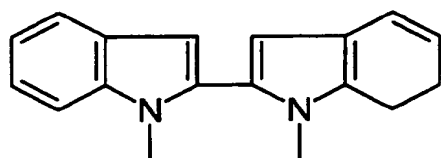
[0056] Der Ausdruck "Hetaryl" umfasst unsubstituierte oder substituierte, heterocycloaromatische Gruppen, vorzugsweise die Gruppen Pyridyl, Chinolinylyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, sowie die Untergruppe der "Pyrrolgruppe", wobei diese heterocycloaromatischen Gruppen im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl oder Halogen, tragen können.

[0057] Der Ausdruck "Pyrrolgruppe" steht für eine Reihe unsubstituierter oder substituierter, heterocycloaromatischer Gruppen, die strukturell vom Pyrrolgrundgerüst abgeleitet sind und ein pyrrolisches Stickstoffatom im Heterocyclus enthalten, das kovalent mit anderen Atomen, beispielsweise dem Phosphoratom P, verknüpft werden kann. Der Ausdruck "Pyrrolgruppe" umfasst somit die unsubstituierten oder substituierten Gruppen Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Purinyl, Indazolyl, Benzotriazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,3,4-Triazolyl und Carbazolyl, die im Falle einer Substitution im allgemeinen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl oder Halogen, tragen können.

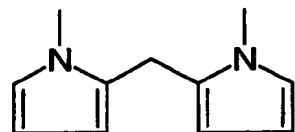
[0058] Dementsprechend umfaßt der Ausdruck "Bispyrrolgruppe" zweibindige Gruppen der Formel

PY-I-PY,

die zwei durch direkte chemische Bindung oder Alkyl-, Oxa-, Thio-, Imino-, Silyl oder Alkyliminogruppen vermittelte Verknüpfung, verbundene Pyrrolgruppen enthalten, wie die Bisindoldiyl-Gruppe der Formel



als Beispiel für eine Bispyrrolgruppe, die zwei direkt verknüpfte Pyrrolgruppen, in diesem Falle Indolyl, enthält, oder die Bispyrroldiyl-methan-Gruppe der Formel



als Beispiel für eine Bispyrrolgruppe, die zwei über eine Methylengruppe verknüpfte Pyrrolgruppen, in diesem Falle Pyrrolyl, enthält. Wie die Pyrrolgruppen können auch die Bispyrrolgruppen unsubstituiert oder substituiert sein und im Falle einer Substitution pro Pyrrolgruppeneinheit im allgemeinen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl oder Halogen, tragen, wobei bei diesen Angaben zur Anzahl möglicher Substituenten die Verknüpfung der Pyrrolgruppeneinheiten durch direkte chemische Bindung oder durch die mittels der vorstehend genannten Gruppen vermittelte Verknüpfung nicht als Substitution betrachtet wird.

[0059] Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C₁-C₄-Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

[0060] Die obigen Erläuterungen zu den Ausdrücken "Alkyl", "Cycloalkyl", "Aryl", "Heterocycloalkyl" und "Hetaryl" gelten entsprechend für die Ausdrücke "Alkoxy", "Cycloalkoxy", "Aryloxy", "Heterocycloalkoxy" und "Hetaryl-oxy".

[0061] Der Ausdruck "Acyl" steht für Alkanoyl- oder Aroylgruppen mit im allgemeinen 2 bis 11, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise für die Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Pentanoyl-, Hexanoyl-, Heptanoyl-, 2-Ethylhexanoyl-, 2-Propylheptanoyl-, Benzoyl- oder Naphthoyl-Gruppe.

[0062] Die Gruppe NE¹E² steht vorzugsweise für N,N-Dimethyl, N,N-Diethyl, N,N-Dipropyl, N,N-Diisopropyl, N,N-Di-n-butyl, N,N-Di-t.-butyl, N,N-Dicyclohexyl oder N,N-Diphenyl.

[0063] Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

[0064] Das Kation M⁺ dient lediglich als Gegenion zur Neutralisation negativ geladener Substituentengruppen, wie der COO⁻ oder der Sulfonat-Gruppe und kann im Prinzip beliebig gewählt werden. Vorzugsweise werden deshalb Alkalimetall-, insbesondere Na⁺-, K⁺-, Li⁺-Ionen oder Onium-Ionen, wie Ammonium-, Mono-, Di-, Tri-, Tetra-Alkyl-ammonium-, Phosphonium-, Tetra-Alkyl-phosphonium oder Tetra-Aryl-phosphonium-Ionen verwendet.

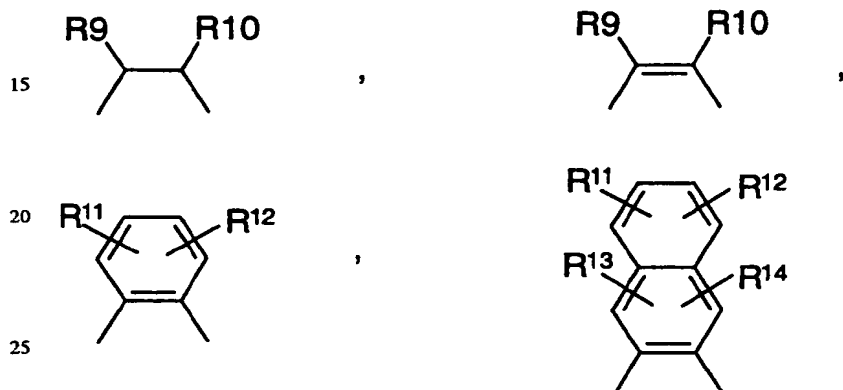
[0065] Entsprechendes gilt für das Anion X⁻, das lediglich als Gegenion positiv geladener Substituentengruppen, wie

den Ammoniumgruppen, dient und beliebig gewählt werden kann, wobei im allgemeinen Halogenid-Ionen X^- bevorzugt sind, insbesondere Chlorid und Bromid.

[0066] Y stellt eine chemische Bindung, also den Anknüpfungspunkt der Brückengruppe Q an die Gruppen -O-, oder im Falle wenn a und/oder b gleich 0 ist, an die Gruppen PNR^1R^2 bzw. PNR^3R^4 dar.

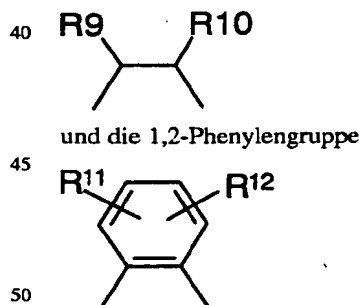
- 5 [0067] In der Brückengruppe Q können die Gruppen A^1 und A^2 im Allgemeinen unabhängig voneinander für O, S, Si- R^aR^b , NR^c oder CR^dR^e stehen, wobei die Substituenten R^a , R^b und R^c im allgemeinen unabhängig voneinander die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl haben können, wohingegen die Gruppen R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^d oder die Gruppe R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bilden können.

10 [0068] D ist eine zweibindige Brückengruppe, die im Allgemeinen ausgewählt ist aus den Gruppen



- 30 in denen R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C_3 - bis C_4 -Alkylengruppe verbunden sind und R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- $NE^1E^2E^{3+}X^-$, Aryl oder Nitro stehen können. Vorzugsweise stehen die Gruppen R^9 und R^{10} für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl oder Carboxylat und die Gruppen R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, Trifluormethyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Carboxylat, Sulfonat oder C_1 - bis C_8 -Aryl. Besonders bevorzugt stehen R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} für Wasserstoff.
- 35 Für den Einsatz in einem wäßrigen Reaktionsmedium sind solche Phosphorchelatverbindungen bevorzugt, in denen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1 der Gruppen R^{11} , R^{12} , R^{13} und/oder R^{14} für eine COO^-Me^+ -, eine $SO_3^-M^+$ - oder eine $NE^1E^2E^{3+}X^-$ -Gruppe stehen, wobei M^+ und X^- die vorstehend genannte Bedeutung haben.

[0069] Besonders bevorzugte Brückengruppen D sind die Ethylengruppe



[0070] Wenn R^d mit einer weiteren Gruppe R^d oder R^e mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bildet, d. h. der Index c ist in diesem Falle gleich 1, ergibt es sich zwangsläufig, daß sowohl A^1 als auch A^2 eine CR^dR^e -Gruppe sind und die Brückengruppe Q in diesem Falle ein Triptycen-artiges Kohlenstoffgerüst hat.

- 55 [0071] Bevorzugte Brückengruppen Q sind außer denen mit Triptycen-artigem Kohlenstoffgerüst solche, in denen der Index c für 0 steht und die Gruppen A^1 und A^2 ausgewählt sind aus den Gruppen O, S und CR^dR^e , insbesondere unter O, S, der Methylengruppe ($R^d = R^e = H$), der Dimethylmethylengruppe ($R^d = R^e = CH_3$), der Di-n-propyl-methylengruppe ($R^d = R^e = n$ -Propyl) oder der Di-n-butylmethylengruppe ($R^d = R^e = n$ -Butyl). Insbesondere sind solche Brückengruppen Q bevorzugt, in denen A^1 von A^2 verschieden ist, wobei A^1 bevorzugt eine CR^dR^e -Gruppe und A^2 bevorzugt eine O- oder S-Gruppe, besonders bevorzugt eine Oxagruppe O ist.

[0072] Besonders bevorzugte Brückengruppen Q sind somit solche, die aus einem Triptycen-artigen oder Xanthen-artigen ($A^1 : CR^dR^e$, $A^2 : O$) Gerüst aufgebaut sind.

- 60 [0073] Die Substituenten R^5 , R^6 , R^7 und R^8 stehen im Allgemeinen für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl. Bevorzugt stehen R^5 und R^7 für Wasserstoff und R^6 und R^8 für C_1 - bis C_4 -Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder tert.-Butyl. Es versteht sich von selbst, daß die nicht mit Substituenten besetzten Positionen der Phenylringe der Brückengruppe Q ein Wasserstoffatom tragen.

[0074] Da die Substituenten R^5 , R^6 , R^7 und R^8 in der Regel, außer einem Einfluß auf die Löslichkeit, praktisch keinen Beitrag zur katalytischen Aktivität der aus den erfindungsgemäßen Phosphorchelatliganden hergestellten Katalysatoren

leisten, stehen R^5 , R^6 , R^7 und R^8 bevorzugt für Wasserstoff.

[0075] Wenn R^5 und/oder R^7 für ein ankondensiertes, also anelliertes, Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol- oder Naphthalinringe. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , Trifluormethyl, Nitro, $COOR^f$, Alkoxycarbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthalinringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring insgesamt 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf.

[0076] Ist der Einsatz der Phosphorchelatverbindungen in einem wäßrigen Hydroformylierungsmedium vorgesehen, steht wenigstens einer der Reste R^5 , R^6 , R^7 und/oder R^8 für eine polare (hydrophile) Gruppe, wobei dann in der Regel bei der Komplexbildung mit einem Metall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems wasserlösliche Phosphorchelatkomplexe resultieren. Bevorzugt sind die polaren Gruppen ausgewählt unter $COOR^f$, COO^-M^+ , SO_3R^f , $SO_3^-M^+$, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , $NE^1E^2E^3X^-$, Alkyl- $NE^1E^2E^3X^-$, OR^f , SR^f , $(CHR^gCH_2O)_xR^f$ oder $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^f$, worin R^f , E^1 , E^2 , E^3 , R^g , M^+ , X^- und x die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0077] Die Brückengruppe Q ist über die chemische Bindung Y entweder direkt oder über eine Oxagruppe O mit den Gruppen PnR^1R^2 bzw. PnR^3R^4 verbunden.

[0078] Die einzelnen Phosphor P der Phosphorchelatverbindungen sind jeweils über zwei kovalente Bindungen mit zwei Substituenten R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 verbunden, wobei die Substituenten R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Hetaryl, Hetaryloxy, Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy oder eine $NE^{11:2}$ -Gruppe stehen können, mit der Maßgabe, daß R^1 und R^3 über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom P gebundene Pyrrolgruppen sind. Vorteilhaft stehen auch die Substituenten R^2 und/oder R^4 für über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom P gebundene Pyrrolgruppen. Weiterhin vorteilhaft kann der Substituent R^1 gemeinsam mit dem Substituenten R^2 oder der Substituent R^3 gemeinsam mit dem Substituenten R^4 oder der Substituent R^1 gemeinsam mit dem Substituenten R^2 und der Substituent R^3 gemeinsam mit dem Substituenten R^4 eine über die pyrrolischen Stickstoffatome an das Phosphoratom P gebundene Bispyrrolgruppe bilden.

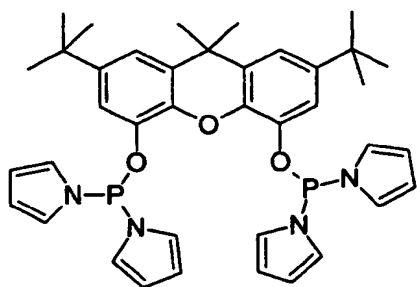
[0079] Die Bedeutung der einzelnen im vorstehenden Absatz genannten Ausdrücke entspricht der der eingangs gegebenen Definition.

[0080] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann der Substituent R^1 gemeinsam mit dem Substituenten R^2 oder der Substituent R^3 gemeinsam mit dem Substituenten R^4 oder der Substituent R^1 gemeinsam mit dem Substituenten R^2 und der Substituent R^3 gemeinsam mit dem Substituenten R^4 eine über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom P gebundene Pyrrolgruppe enthaltende zweibindige Gruppe der Formel

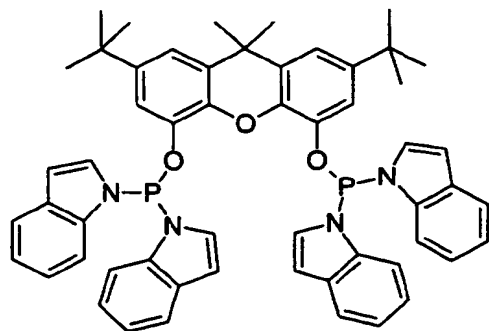
Py-I-W

bilden, worin Py eine Pyrrolgruppe ist, I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^bR^i steht, W für Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl oder Hetaryloxy steht und R^h und R^i unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die hierbei verwendeten Bezeichnungen die eingangs erläuterte Bedeutung haben.

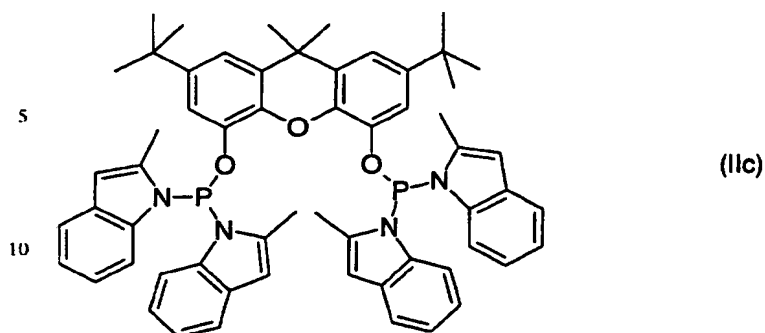
[0081] Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzt man bei der Hydroformylierung als Phosphorchelatverbindung (II) bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb) oder (IIc)



(IIa),



(IIb),



ein.

[0082] Der besondere Vorteil beim Einsatz der oben beschriebenen Phosphorchelatliganden (I) in der Hydroformylierung liegt in seiner ausgesprochen hohen Selektivität zur Bildung endständiger Alkanale. Auch beim Einsatz von Alkenen mit innenständiger Doppelbindung werden überwiegend endständige Alkanale erhalten, wobei die Selektivität zu endständigen Alkanalen teilweise sogar deutlich über 90% liegt.

[0083] Je nach Anforderung in den Folgestufen ist es möglich und gegebenenfalls vorteilhaft, das in der Verfahrensstufe (b) erhaltene Alkanal-Gemisch in die gewünschten Fraktionen, beispielsweise destillativ, zu trennen.

Verfahrensstufe (c)

Oxidation

[0084] In der Verfahrensstufe (c) wird das aus der Verfahrensstufe (b) erhaltene C₃- bis C₃₀-Alkanal oder dessen Gemisch zur gesättigten aliphatischen C₃- bis C₃₀-Carbonsäure oder deren Gemisch oxidiert. Die Oxidation kann beim erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen in der für den Fachmann üblichen und bekannten Art und Weise durchgeführt werden. Eine gute Übersicht mit zahlreichen weiteren Literaturstellen findet sich beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Chapter "CARBOXYLIC ACIDS, ALIPHATIC - Production". Die dort gegebenen Informationen ermöglichen es dem Fachmann die aus der Verfahrensstufe (b) erhaltene C₃- bis C₃₀-Alkanal in die entsprechenden Carbonsäuren zu oxidieren.

[0085] Die Oxidation erfolgt üblicherweise mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Katalysators beziehungsweise in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Inhibitors. In der Regel erfolgt die Oxidation in der Flüssigphase.

[0086] Das einzusetzende Oxidationsmittel enthält nach dem erfindungsgemäßen Verfahren molekularen Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gasgemische. Der Sauerstoffgehalt im Sauerstoff enthaltenden Gas liegt im Allgemeinen bei 5 bis 100 Vol.-%. Bei dem auf 100 Vol.-% verbleibenden Teil handelt es sich üblicherweise um sogenannte Inertgase, welche gegenüber den Edukten und Produkten unter den vorliegenden Bedingungen inert oder zumindest weitgehend inert sind. Als geeignete Inertgase seien beispielsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid und Wasserdampf genannt. Bevorzugt setzt man als Sauerstoff enthaltendes Gas Luft ein, welche nach Bedarf mit weiterem Sauerstoff angereichert oder mit weiterem Inertgas, vorzugsweise Stickstoff, abgereichert werden kann. Besonders bevorzugt setzt man bei der Oxidation Luft ein.

[0087] Die Oxidation führt man im Allgemeinen bei einer Temperatur von 20 bis 150°C und bevorzugt von 20 bis 100°C durch. Der Druck beträgt im Allgemeinen 0,05 bis 3 MPa abs und bevorzugt 0,1 bis 2 MPa abs.

[0088] Als Reaktionsapparate können prinzipiell alle Reaktionsapparate eingesetzt werden, welche für Gas-Flüssig-Umsetzungen geeignet sind. Als Beispiele seien Blasensäulen, Strahlschlaufenreaktoren und Rührkessel (bevorzugt mit entsprechenden Begasungsvorrichtungen) genannt.

[0089] Die Oxidation kann sowohl unter Zusatz von inerten Lösungsmittel als auch ohne deren Zusatz durchgeführt werden. Geeignete inerte Lösungsmittel sind beispielsweise Ketone wie etwa Aceton, Ester wie etwa Ethylacetat, Nitrokohlenwasserstoffe wie etwa Nitrobenzol oder auch Kohlenwasserstoffe wie etwa Alkane (z. B. Heptan) und Aromaten (z. B. Toluol). Werden Lösungsmittel eingesetzt, so liegt deren Gehalt im Allgemeinen bei weniger als 50 Gew.-% des gesamten Reaktionsgemischs. Bevorzugt erfolgt die Oxidation ohne Einsatz von Lösungsmitteln.

[0090] Werden bei der Oxidation Katalysatoren eingesetzt, so umfassen diese in der Regel Salze von redox-fähigen Metallen wie beispielsweise von Silber, Cer, Kobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän, Nickel oder Vanadium. Üblicherweise beträgt die Menge an Katalysator etwa 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch.

[0091] Werden bei der Oxidation Katalysatoren eingesetzt, so handelt es sich im Allgemeinen um Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze. Inhibitoren unterdrücken in erster Linie unerwünschte Nebenreaktionen. Bevorzugt werden hierbei basische Salze von Natrium und Kalium eingesetzt, wie etwa die Hydroxide, Oxide, Acetate, Carbonate und die Salze der entsprechenden Carbonsäuren. Besonders bevorzugt sind Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid. Die Reaktion kann beispielsweise mit einem Alkalimetallhydroxid als Inhibitor gestartet werden und durch Rückführung des daraus gebildeten Alkalimetallcarboxylats der entsprechenden Carbonsäure aufrecht erhalten werden. Üblicherweise beträgt die Menge an Inhibitor etwa 0,1 bis 10 Gew.-% und bevorzugt 0,2 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch.

[0092] Die für das konkret durchzuführende Oxidationsverfahren einzustellenden Bedingungen und einzusetzenden Katalysatoren beziehungsweise Inhibitoren sowie deren Mengen können vom Fachmann in der üblichen Art und Weise ermittelt werden.

[0093] Je nach Anforderung an die gewünschten Carbonsäuren ist es möglich und gegebenenfalls vorteilhaft, das in der Verfahrensstufe (c) erhaltene Carbonsäure-Gemisch in die gewünschten Fraktionen, beispielsweise destillativ, zu trennen.

[0094] Bevorzugt ist beim erfindungsgemäßen Verfahren ist ein Verfahren, bei dem man 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder dessen Gemisch einsetzt,

- (a) durch Metathese und/oder Oligomerisation in ein C₂- bis C₂₉-Alken oder dessen Gemisch überführt;
- (b) das C₂- bis C₂₉-Alken oder dessen Gemisch aus der Verfahrensstufe (a) durch Hydroformylierung in ein C₃- bis C₃₀-Alkanal oder dessen Gemisch überführt; und
- (c) das C₃- bis C₃₀-Alkanal oder dessen Gemisch aus der Verfahrensstufe (b) durch Oxidation in die gesättigte aliphatische C₃- bis C₃₀-Carbonsäure oder deren Gemisch überführt.

[0095] Dabei ist auch bei diesem bevorzugten Verfahren selbstverständlich, dass zwischen den einzelnen Umsetzungsstufen weitere Schritte, wie etwa diverse Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte sowie die Isolation bestimmter Gemische oder reiner Komponenten durchgeführt werden können.

[0096] Besonders bevorzugt ist beim erfindungsgemäßen Verfahren ist ein Verfahren, bei man das 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder dessen Gemisch in Schritt (a)

- (i) durch Metathese in ein C₂- bis C₆-Alken oder dessen Gemisch überführt; und
- (ii) das C₂- bis C₆-Alken oder dessen Gemisch durch Dimerisierung und/oder Trimerisierung in ein C₄- bis C₁₈-Alken oder dessen Gemisch überführt.

[0097] Dieses besonders bevorzugte Verfahren ist insbesondere geeignet, aus dem genannten Butene enthaltenden Einsatzstoff C₅- bis C₁₉-Carbonsäuren herzustellen. Insbesondere ist es hierdurch möglich, in Schritt (i) einen C₅-Alken-reichen und einen C₆-Alken-reichen Strom zu gewinnen, diesen in Schritt (ii) zu einem C₁₀-Alken-reichen und einen C₁₂-Alken-reichen Strom umzusetzen und durch die nachfolgende Hydroformylierung und Oxidation gesättigte aliphatische C₁₁-Carbonsäuren beziehungsweise gesättigte aliphatische C₁₃-Carbonsäuren oder deren Gemische zu erhalten.

[0098] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung gesättigter aliphatischer C₃- bis C₃₀-Carbonsäure oder deren Gemische. Bevorzugt werden durch das erfindungsgemäße Verfahren Pentansäure (Valeriansäure), 2-Methylbuttersäure, n-Heptansäure, 2-Methylhexansäure, 2-Ethylpentansäure, 2-Propylheptansäure, n-Tridecansäure, iso-Tridecansäure, neo-Tridecansäure, 2-Methyldodecansäure oder deren Gemische hergestellt.

[0099] In einer bevorzugten Ausführungsform hydroformyliert man Raffinat II gemäß der Verfahrensstufe (b) und oxidiert das erhaltene Gemisch nach Abtrennung des Hydroformylierungskatalysators gemäß Verfahrensstufe (c) zu einem Gemisch an C₅-Carbonsäuren, welches insbesondere n-Pentansäure (n-Valeriansäure) enthält.

[0100] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform metathesiert man Raffinat II gemäß der Verfahrensstufe (a) und isoliert aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch insbesondere ein C₅-Alken-Gemisch und ein C₆-Alken-Gemisch. Das C₅-Alken-Gemisch kann nun gemäß Verfahrensstufe (b) hydroformyliert und gemäß Verfahrensstufe (c) zu einem Gemisch an C₆-Carbonsäuren, welches insbesondere n-Hexansäure, 2-Methylpentansäure und 2-Ethylbuttersäure enthält, oxidiert werden. Das C₆-Alken-Gemisch kann nun gemäß Verfahrensstufe (b) hydroformyliert und gemäß Verfahrensstufe (c) zu einem Gemisch an C₇-Carbonsäuren, welches insbesondere n-Heptansäure, 2-Methylhexansäure und 2-Ethylpentansäure enthält, oxidiert werden.

[0101] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform metathesiert man Raffinat II gemäß der Verfahrensstufe (a) und isoliert aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch insbesondere ein C₅-Alken-Gemisch und ein C₆-Alken-Gemisch. Das C₅-Alken-Gemisch kann gemäß der Verfahrensstufe (a) zu einem C₁₀-Alken-Gemisch dimerisiert, dieses gemäß der Verfahrensstufe (b) hydroformyliert und gemäß Verfahrensstufe (c) zu einem Gemisch an C₁₁-Carbonsäuren, welches insbesondere iso-Undecansäure, neo-Undecansäure, n-Undecansäure und 2-Methyldodecansäure enthält, oxidiert werden. Das C₆-Alken-Gemisch kann gemäß der Verfahrensstufe (a) zu einem C₁₂-Alken-Gemisch dimerisiert, dieses gemäß Verfahrensstufe (b) hydroformyliert und gemäß Verfahrensstufe (c) zu einem Gemisch an C₁₃-Carbonsäuren, welches insbesondere iso-Tridecansäure, neo-Tridecansäure, n-Tridecansäure und 2-Methyldodecansäure enthält, oxidiert werden.

[0102] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung gesättigter aliphatischer C₃- bis C₃₀-Carbonsäuren, welches auf einer gut zugänglichen und wirtschaftlich attraktiven Rohstoffbasis, insbesondere beim Einsatz der gut verfügbaren C₄-Ströme aus Steam- und FCC-Crackern, basiert, eine apparativ einfache und kostengünstige Gestaltung der gesamten Anlage ermöglicht (niedrige Investitionskosten), technisch in seiner Gesamtheit einfach und sicher durchzuführen ist und eine hohe Ausbeute und hohe Raum-Zeit-Ausbeute an den gewünschten Carbonsäuren ermöglicht. Die einzelnen Verfahrensstufen sind ohne Anwendung drastischer und aufwändiger Verfahrensbedingungen durchführbar und ermöglichen in jeder Stufe eine hohe Ausbeute an den gewünschten Wertprodukten. Des Weiteren ist das erfindungsgemäße Verfahren flexibel in Bezug auf die Zusammensetzung des Butene enthaltenden Einsatzstoffs und bietet auch aufgrund der Steuerbarkeit innerhalb der einzelnen Verfahrensstufen eine hohe Flexibilität bezüglich der Zusammensetzung der Carbonsäuren.

[0103] Ferner ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten gesättigten aliphatischen C₃- bis C₃₀-Carbonsäuren oder deren Gemische zur Herstellung von Farbstoffen, Pharma- und Agrarwirkstoffen, Kunststoffen und Tensiden.

Beispiele

Synthese von amidiertem Polyethylenimin

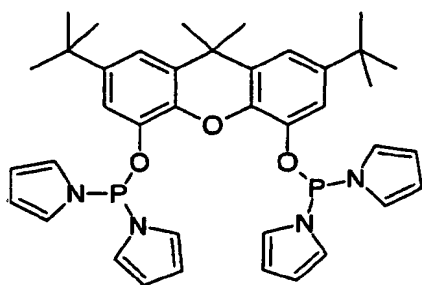
[0104] In einem 2 L-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter und einer Destillationsbrücke wurden 297 g (1.48 Mol)

Laurinsäure unter einem leichten Stickstoffstrom bei 100°C aufgeschmolzen. Anschließend wurde bei 150°C über den Tropftrichter 212,5 g einer 50 Gew.-%igen Lösung eines Polyethylenimins (2,47 Mol) eines mittleren Molekulargewichts von 460000 hinzugefügt. Die Zutropfgeschwindigkeit wurde dabei so gewählt, dass die Temperatur zwischen 150 und 155°C gehalten werden konnte und das zugeführte Wasser abdestillierte. Anschließend wurde für 15 Stunden auf 180°C erhitzt, wobei das Reaktionswasser der Amidierung abdestilliert wurde. Die Schmelze wurde auf 100°C abgekühlt, dem Reaktor entnommen und bei Raumtemperatur zerkleinert. Es wurden 364 g eines gelben Feststoffs erhalten.

Synthese von Phosphorchelatligand A

[0105] 5 g (13,3 mMol) 1,8-Dibrom-3,6-di-tert-butylxanthen wurden unter Argon in Tetrahydrofuran vorgelegt. Bei -50°C (223 K) wurden 12,3 mL (30,7 mMol) einer 2,5-molaren n-Butyllithium in Hexanlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden gerührt, wobei eine farblose Suspension entstand. Bei 0°C wurden 100 mL (100 mMol) einer 1-molaren Lösung von Borwasserstoff (BH₃) in Tetrahydrofuran zugetropft und die Mischung über Nacht bei 5 bis 15°C gerührt. Anschließend wurde bei 0°C mit 25 mL Wasser vorsichtig hydrolysiert. Zur Reaktionsmischung wurde 3 N Kaliumhydroxid-Lösung (aus 7,4 g KOH in 32 g Wasser) und 10,4 g 30%-ige H₂O₂-Lösung vorsichtig zugegeben und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 18%-iger Salzsäure neutralisiert. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase zweimal mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingeeengt. 1,8-Dihydroxy-3,6-di-tert-butylxanthen wurde in 4,7 g Ausbeute (100% d. Th.) erhalten.

[0106] 5,2 g (38 mMol) Phosphortrichlorid und 5,1 g (76 mMol) Pyrrol wurden unter Argon in Tetrahydrofuran bei -65°C (208 K) vorgelegt. Anschließend wurden langsam 1,5 g (114 mMol) Triethylamin zugegeben und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. 4,7 g (13,3 mMol) 1,8-Dihydroxy-3,6-di-tert-butylxanthen in 50 mL Tetrahydrofuran wurden hierzu bei Raumtemperatur zugegeben, wobei die Temperatur auf 30°C stieg. Nach Rühren über Nacht wurde der entstandene Feststoff unter vermindertem Druck abfiltriert, der Niederschlag mit Tetrahydrofuran gewaschen und die vereinigten organischen Phasen eingeeengt, wobei ein braunes Öl entstand. Das Öl wurde dreimal aus Hexan umkristallisiert. Der Phosphorchelatligand A wurde in 1,1 g Ausbeute (12% d. Th.) erhalten.



Phosphorchelatligand A

Beispiel 1

Herstellung von 2-Penten und 3-Hexen durch Metathese eines Butene enthaltenden Einsatzstroms

[0107] Eine praktisch butadienfreie C₄-Fraktion (Raffinat II) mit einem Gesamtbutengehalt von 84,2 Gew.-% und einem Verhältnis von 1-Buten zu 2-Butene von 1 zu 1,06 wurde bei 40°C und 1 MPa abs in einem Rohrreaktor über einen Re₂O₇/Al₂O₃-Katalysator mit einem Re₂O₇-Gehalt von 10 Gew.-% geleitet. Die Katalysatorbelastung betrug 4500 kg C₄-Fraktion pro m³ Katalysatorschüttung und Stunde. Der Reaktorausstrag enthielt nach gaschromatographischer Analyse ein Gemisch an C₂- bis C₆-Alkenen mit folgender Zusammensetzung:
1,15 Gew.-% Ethen, 18,9 Gew.-% Propen, 15,8 Gew.-% Butane, 13,3 Gew.-% 1-Buten, 19,7 Gew.-% 2-Butene, 1,00 Gew.-% Isobuten, 19,4 Gew.-% 2-Penten, 0,45 Gew.-% Methylbutene und 10,3 Gew.-% 3-Hexen. Daraus wurden 2-Penten und 3-Hexen mit einer Reinheit von jeweils > 99 Gew.-% destillativ abgetrennt.

Beispiel 2

Herstellung eines Heptansäuren enthaltenden Gemischs

Beispiel 2A

Hydroformylierung von 3-Hexen

[0108] In einem 2,5 L Autoklaven wurden 500 g 3-Hexen aus Beispiel 1, 500 g Toluol, 31,3 mg Rh(CO)₂(acac), wobei acac für Acetylacetonat steht (Bezugsquelle Fa. Strem), und 2,77 g Polyethylenimin, bei dem 60% der Amingruppen mit Laurinsäure amidiert waren und welches entsprechend der oben beschriebenen "Synthese von amidiertem Polyethylenimin" hergestellt wurde, vorgelegt. Bei Raumtemperatur wurden nun Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einem Molverhältnis von 1 : 1 bis zu einem Druck von 18 MPa abs eingeleitet. Es wurde auf 130°C aufgeheizt, mit weiterem Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Molverhältnis von 1 : 1) auf 28 MPa abs aufgepresst und unter Aufrechterhaltung von Druck und Temperatur unter diesen Bedingungen zur Reaktion 5 Stunden belassen. Anschließend wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und 1165 g Reaktionsgemisch isoliert. Vom erhaltenen Reaktionsgemisch wurde Toluol destillativ ab-

getrennt und der Austrag gaschromatographisch analysiert. Dieser enthielt 22,8 Gew.-% n-Heptanal, 41,3 Gew.-% 2-Methylhexanal und 31,6 Gew.-% 2-Ethylpentanal. Der Umsatz an 3-Hexen betrug 99%.

Beispiel 2B

Oxidation des Heptanal enthaltenden Gemischs aus Beispiel 2A

[0109] 63,2 g des aus Beispiel 2A erhaltenen Heptanal enthaltenden Gemischs wurde mit Heptan auf 150 g aufgefüllt, mit Kaliumhydroxid auf einen rechnerischen Gehalt von 0,5 Gew.-% Kaliumheptanoat versetzt und in eine Blasensäule gefüllt. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 20 Stunden bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck 20 NL/h Luft eingegast. Der Austrag enthielt nach gaschromatographischer Analyse 91 Gew.-% Heptansäuren (n-Heptansäure, 2-Methylhexansäure, 2-Ethylpentansäure). Der Umsatz der Heptanale betrug 93%.

Beispiel 3

Herstellung eines überwiegend n-Heptansäuren enthaltenden Gemischs

Beispiel 3A

Hydroformylierung von 3-Hexen

[0110] 0,4 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (Bezugsquelle Fa. Strem), wobei acac für Acetylacetonat steht, und 10,5 mg Phosphorchelatligand A, welches entsprechend der oben beschriebenen "Synthese von Phosphorchelatligand A" hergestellt wurde, wurden in 1 mL Toluol gelöst und 30 Minuten lang bei 100°C unter einem Druck von 0,7 MPa abs Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit einem Molverhältnis von 1 : 1 präformiert. Anschließend wurde 1 mL 3-Hexen aus Beispiel 1 zugegeben und das Gemisch für weitere 4 Stunden bei 110°C und einem Druck von 0,7 MPa abs Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit einem Molverhältnis von 1 : 1 zur Reaktion belassen. Im Anschluß daran wurde das Reaktionsgefäß abgekühlt, entspannt und das erhaltene Reaktionsgemisch gaschromatographisch analysiert. Bei einem Umsatz von 42,5% betrug die Selektivität zu Heptanal 100% und die Selektivität zu n-Heptanal 92%.

Beispiel 3B

Oxidation des Heptanal enthaltenden Gemischs aus Beispiel 3A

[0111] Die Oxidation des in Beispiel 3A erhaltenen Heptanal-Gemischs kann analog der Beschreibung in Beispiel 2B durchgeführt werden. Entsprechend der Zusammensetzung des Heptanal-Gemischs würde somit ein besonders hoher Anteil an n-Heptansäure erhalten werden.

[0112] Beispiel 3A zeigt, dass durch den Einsatz des Phosphorchelatliganden A in der Hydroformylierung das entsprechende lineare, endständige Alkanal n-Heptanal mit einer Selektivität von über 90% erhalten wurde. Entsprechend würde in Beispiel 3B durch die Oxidation des Gemischs auch ein Anteil von über 90% an n-Heptansäure erhalten werden. Demgegenüber führt die Hydroformylierung in Abwesenheit des Phosphorchelatliganden A und unter Einsatz des amidierten Polyethylenimins in Beispiel 2A nur zu einer n-Heptanal-Selektivität von 22,8% und somit nach der Oxidation zu einem Gemisch verschiedener C₇-Carbonsäuren.

Beispiel 4

Herstellung eines Hexansäuren enthaltenden Gemischs

Beispiel 4A

Hydroformylierung von 2-Penten

[0113] In einem 2,5 L Autoklaven wurden 500 g 2-Penten aus Beispiel 1, 500 g Toluol, 31,3 mg $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (Bezugsquelle Fa. Strem), wobei acac für Acetylacetonat steht, und 2,77 g Polyethylenimin, bei dem 60% der Amingruppen mit Laurinsäure amidiert waren und welches entsprechend der oben beschriebenen "Synthese von amidiertem Polyethylenimin" hergestellt wurde, vorgelegt. Bei Raumtemperatur wurden nun Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einem Molverhältnis von 1 : 1 bis zu einem Druck von 18 MPa abs eingeleitet. Es wurde auf 130°C aufgeheizt, mit weiterem Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Molverhältnis von 1 : 1) auf 28 MPa abs aufgepresst und unter Aufrechterhaltung von Druck und Temperatur unter diesen Bedingungen zur Reaktion 5 Stunden belassen. Anschließend wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und der Austrag isoliert. Der Austrag umfasste ein Gemisch enthaltend n-Hexanal, 2-Methylpentanal und 2-Ethylbutanal.

Beispiel 4B

Oxidation des Hexanal enthaltenden Gemischs aus Beispiel 4A

[0114] 42,8 g des aus Beispiel 4A erhaltenen Hexanale enthaltenden Gemischs wurde mit Heptan auf 110 g aufgefüllt, mit Kaliumhydroxid auf einen rechnerischen Gehalt von 0,5 Gew.-% Kaliumhexanoat versetzt und in eine Blasensäule

gefüllt. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 20 Stunden bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck 20 NL/h Luft eingegast. Eine gaschromatographische Analyse des Austrags ergab eine Ausbeute an Hexansäuren von 98% bei einem Umsatz an Hexanal von > 99%.

Beispiel 5

Herstellung eines Tridecansäuren enthaltenden Gemischs

Beispiel 5A

Dimerisierung von 3-Hexen

[0115] Ein isotherm beheizbarer Reaktor mit 16 mm Durchmesser wurde mit 100 ml eines Katalysators umfassend 50 Gew.-% NiO, 34 Gew.-% SiO₂, 13 Gew.-% TiO₂ und 3 Gew.-% Al₂O₃ (gemäß DE-A 43 39 713) als 1 bis 1,5 mm-Splitt befüllt und 24 Stunden bei 160°C unter Stickstoff konditioniert. 3-Hexen aus Beispiel 1 wurde nun in einer auf das Reaktorvolumen bezogenen Rate von 0,25 kg/L · h (WHSV) bei einer Temperatur von 120°C durch den Reaktor geleitet. Das erhaltene Produkt wurde fraktioniert destilliert und ein Dodecen enthaltendes Gemisch isoliert. Dieses enthielt 14,2 Gew.-% n-Dodecen, 31,8 Gew.-% 5-Methylundecen, 29,1 Gew.-% 4-Ethyldecen, 6,6 Gew.-% 5,6-Dimethyldecen, 9,3 Gew.-% 4-Methyl-5-ethylnonen und 3,7 Gew.-% Diethylocten.

Beispiel 5B

Hydroformylierung des Dodecen enthaltenden Gemischs aus Beispiel 5A

[0116] In einem 2,5 L Autoklaven wurden 800 g des Dodecen enthaltenden Gemischs aus Beispiel 5B vorgelegt. Bei Raumtemperatur wurden nun Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einem Molverhältnis von 1 : 1 bis zu einem Druck von 10 MPa abs eingeleitet und auf 130°C aufgeheizt. Über eine Schleuse wurde nun die Katalysatorlösung aus 195,5 g Toluol, 50 mg Rh(CO)₂(acac) (Bezugsquelle Fa. Strem), wobei acac für Acetylacetonat steht, und 4,5 g Polyethylenimin, bei dem 60% der Amingruppen mit Laurinsäure amidiert waren und welches entsprechend der oben beschriebenen "Synthese von amidiertem Polyethylenimin" hergestellt wurde, zugegeben. Anschließend wurde mit weiterem Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Molverhältnis von 1 : 1) auf 28 MPa abs aufgepresst, auf 150°C erhitzt und unter Aufrechterhaltung von Druck und Temperatur unter diesen Bedingungen zur Reaktion 5 Stunden belassen. Anschließend wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und der Austrag isoliert. Eine gaschromatographische Analyse des Austrags ergab eine Ausbeute an C₁₃-Oxoprodukt (C₁₃-Aldehyde und C₁₃-Alkohole) von 92% bei einem Umsatz an Dodecenen von > 95%. Der Austrag wurde anschließend so destilliert, dass die C₁₃-Aldehyde (Tridecanale) rein erhalten wurden.

Beispiel 5C

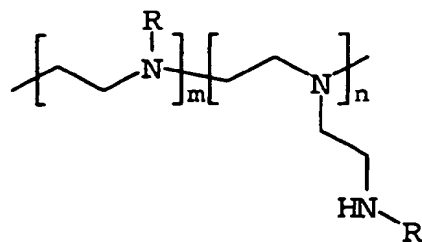
Oxidation des Tridecanale enthaltenden Gemischs aus Beispiel 5B

[0117] 100 g des aus Beispiel 5B erhaltenen C₁₃-Aldehyd-Gemischs wurde mit Kaliumhydroxid auf einen rechnerischen Gehalt von 0,5 Gew.-% Kaliumtridecanoat, versetzt und in eine Blasensäule gefüllt. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 20 Stunden bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck 20 NL/h Luft eingegast. Der Austrag enthielt ein Gemisch an Tridecansäuren.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung einer gesättigten aliphatischen C₃- bis C₃₀-Carbonsäure oder deren Gemische, **dadurch gekennzeichnet**, dass man 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder dessen Gemisch einsetzt,
 - optional durch Metathese und/oder Oligomerisation in ein C₂- bis C₂₉-Alken oder dessen Gemisch überführt;
 - das 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder dessen Gemisch und/oder das C₂- bis C₂₉-Alken oder dessen Gemisch aus der optionalen Verfahrensstufe (a) durch Hydroformylierung in ein C₃- bis C₃₀-Alkanal oder dessen Gemisch überführt; und
 - das C₃- bis C₃₀-Alkanal oder dessen Gemisch aus der Verfahrensstufe (b) durch Oxidation in die gesättigte aliphatische C₃- bis C₃₀-Carbonsäure oder deren Gemisch überführt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder dessen Gemisch einsetzt,
 - durch Metathese und/oder Oligomerisation in ein C₂- bis C₂₉-Alken oder dessen Gemisch überführt;
 - das C₂- bis C₂₉-Alken oder dessen Gemisch aus der Verfahrensstufe (a) durch Hydroformylierung in ein C₃- bis C₃₀-Alkanal oder dessen Gemisch überführt; und
 - das C₃- bis C₃₀-Alkanal oder dessen Gemisch aus der Verfahrensstufe (b) durch Oxidation in die gesättigte aliphatische C₃- bis C₃₀-Carbonsäure oder deren Gemisch überführt.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder dessen Gemisch in Schritt (a)
 - durch Metathese in ein C₂- bis C₆-Alken oder dessen Gemisch überführt; und
 - das C₂- bis C₆-Alken oder dessen Gemisch durch Dimerisierung und/oder Trimerisierung in ein C₄- bis C₁₃-Alken oder dessen Gemisch überführt.

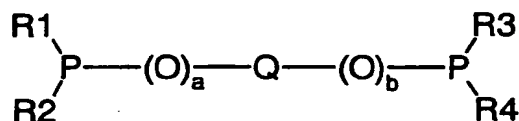
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydroformylierung in Schritt (b) in Gegenwart eines Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Gemisches und einer homogen im Reaktionsmedium gelösten Metallkomplexverbindung umfassend ein Metall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems und ein Polyethylenimin, welches Einheiten der allgemeinen Formel (I) oder verzweigter Isomere davon



(I),

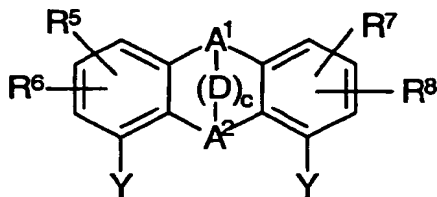
in der die Summe aus $m + n$ mindestens 10 beträgt und R jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Acyl-Reste mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl(poly)oxyalkylen-Reste mit bis zu 500 Alkylenoxy-Einheiten bedeuten, aufweist, durchführt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydroformylierung in Schritt (b) in Gegenwart eines Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Gemisches und einer homogen im Reaktionsmedium gelösten Metallkomplexverbindung umfassend ein Metall der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems und einer Phosphorchelatverbindung der allgemeinen Formel (II)



(II)

in der
Q eine Brückengruppe der Formel

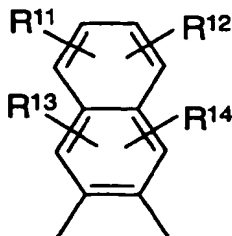
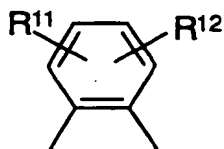
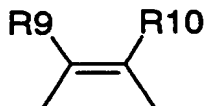
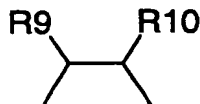


ist, worin
 A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^dR^e stehen,
wobei

R^a , R^b und R^c unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^d oder die Gruppe R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,

D eine zweibindige Brückengruppe, ausgewählt aus den Gruppen



ist, in denen

R^9 und R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C_3 - bis C_4 -Alkylenbrücke verbunden sind,

R^{11} bis R^{14} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH ,

Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- $\text{NE}^1\text{E}^2\text{E}^3+\text{X}^-$, Acyl oder Nitro stehen,
c 0 oder 1 ist,

Y eine chemische Bindung darstellt,

R^5 bis R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^f ,
5 COO^-M^+ , SO_3R^f , SO_3^-M^+ , NE^1E^2 , $\text{NE}^1\text{E}^2\text{E}^3+\text{X}^-$, Alkylen- $\text{NE}^1\text{E}^2\text{E}^3+\text{X}^-$, OR^f , SR^f , $(\text{CHR}^6\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}^f$,
 $(\text{CH}_2\text{N}(\text{E}^1))_x\text{R}^f$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{E}^1))_x\text{R}^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

worin

R^f , E^1 , E^2 und E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder
Aryl bedeuten,

10 R^8 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kation steht,

X^- für ein Anion steht, und

x für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht,

oder

15 R^7 und/oder R^8 zusammen mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an den sie gebunden sind,
für ein kondensiertes Ringsystem, mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen,

a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten

und

R^1 bis R^4 unabhängig voneinander für Hetaryl, Hetaryloxy, Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy,
20 Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy oder eine NE^1E^2 -Gruppe stehen, mit der Maßgabe, daß R^1 und R^3 über das
Stickstoffatom an das Phosphoratom P gebundene Pyrrolgruppen sind oder worin R^1 gemeinsam mit R^2 und/oder
 R^3 gemeinsam mit R^4 eine mindestens eine über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom P gebundene
Pyrrolgruppe enthaltende zweibindige Gruppe E der Formel Py-I-W, worin

Py eine Pyrrolgruppe ist,

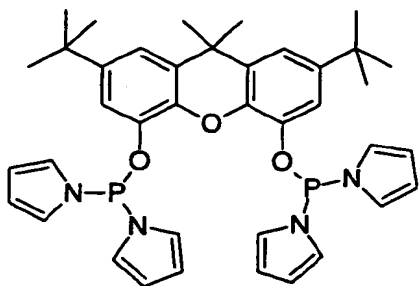
25 I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^hR^i steht,

W für Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl oder Hetaryloxy steht, und

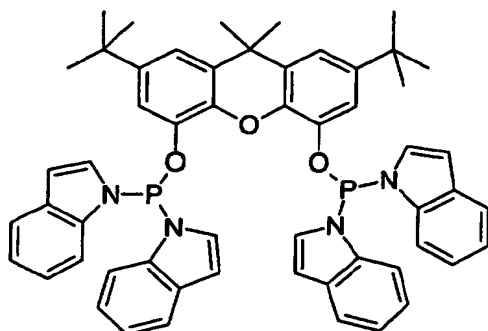
R^h und R^i unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,
oder eine über die Stickstoffatome an das Phosphoratom P gebundene Bispyrrolgruppe der Formel Py-I-Py
bildet,

30 durchführt.

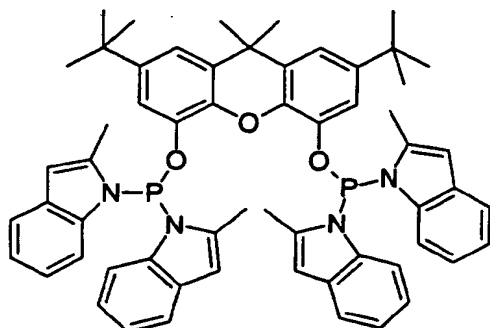
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Phosphorchelatverbindung (II) eine Verbin-
dung der allgemeinen Formeln (IIa), (IIb) oder (IIc)



(IIa),



(IIb),



(IIc)

einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten oder dessen Gemisch C₄-Raffinat II einsetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als gesättigten aliphatischen C₃- bis C₃₀-Carbonsäure oder deren Gemische Pentansäure, 2-Methylbuttersäure, n-Heptansäure, 2-Methylhexansäure, 2-Ethylpentansäure, 2-Propylheptansäure, n-Tridecansäure, iso-Tridecansäure, neo-Tridecansäure, 2-Methyldodecensäure oder deren Gemische herstellt.

9. Verwendung der gemäß der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten gesättigten aliphatischen C₃- bis C₃₀-Carbonsäure oder deren Gemische zur Herstellung von Farbstoffen, Pharma- und Agrarwirkstoffen, Kunststoffen und Tensiden.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)